

УДК 550.423+551.7

ПРОИСХОЖДЕНИЕ АНОМАЛИЙ ИРИДИЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ НА РАЗНЫХ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ УРОВНЯХ

© 2016 О.Л. Савельева^{1,2}, Д.П. Савельев¹

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006; e-mail: saveljeva@kscnet.ru

²Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга, Петропавловск-Камчатский, 683032

Проведен анализ опубликованных данных об аномалиях иридия и других элементов платиновой группы на разных стратиграфических уровнях фанерозоя. Приведены свидетельства гетерогенности этих аномалий и доводы разных авторов об их связи с импактными, вулканическими, палеоклиматическими и биотическими событиями. Большинство иридиевых аномалий совпадает с крупными вымираниями морских организмов. Показано, что в меловых палеоокеанических отложениях Восточной Камчатки (на п-ове Камчатский Мыс) фиксируются аномалии платиноидов на двух уровнях, соответствующих океанским аноксическим событиям ОАЕ2 и МСЕ.

Ключевые слова: геохимические аномалии, иридий, ЭПГ, стратиграфические уровни, аноксические события.

ВВЕДЕНИЕ

Элементы платиновой группы (ЭПГ) в связи со своей низкой мобильностью в осадочных породах служат хорошими геохимическими маркерами при стратиграфических исследованиях. Связь аномальных концентраций иридия и других платиноидов на некоторых стратиграфических уровнях с массовыми вымираниями и вызвавшими их геологическими событиями вызывает многочисленные дебаты среди ученых (Alvarez et al., 1982; Keller, 2008; Sawlowicz, 1993). Л. Альварес с соавторами (Alvarez et al., 1980) предположили, что иридиевая аномалия на границе мела и палеогена была результатом падения крупного астероида, и эта идея способствовала поиску и исследованию распределения ЭПГ на других геологических границах. Выяснилось, что только граница мела и палеогена дает отчетливую глобальную иридиевую аномалию, на других стратиграфических рубежах с аномальным содержанием платиноидов обогащение иридием может быть очень умеренным. Зачастую различными авторами предлагаются совершенно разные механизмы и источники для обогащения пород ЭПГ на одних и тех же стратиграфических рубежах (Гаврилов, 2010; Alvarez

et al., 1982; Grachev et al., 2005; Officer, Drake, 1985). Рассматривались привнос платиноидов из внеземного источника, осаждение из морской воды, поступление, связанное с вулканической активностью, обогащение с участием микроорганизмов, эрозия ультрамафических пород, диагенетические процессы обогащения (Wallace et al., 1990). В настоящей статье мы приводим обзор стратиграфических уровней фанерозоя, на которых зафиксированы повышенные концентрации ЭПГ, а также анализ гипотез происхождения этих аномалий. Результаты изучения нами меловых палеоокеанических отложений Восточной Камчатки позволяют к найденным в литературе описаниям горизонтов с аномалиями ЭПГ добавить стратиграфический уровень, соответствующий среднесеноманскому океанскому аноксическому событию.

Необходимо отметить, что аномальность содержаний иридия и других платиноидов в разрезах на определенных стратиграфических уровнях не обоснована строгой статистикой. В приводимых в обзоре публикациях, так же как и в собственных исследованиях авторов, аномальными считаются содержания в несколько раз (в основном на 1–2 порядка) превышающие кларковые значения (0.02 ppb Ir по (Тейлор,

Мак-Леннан, 1988)). Фоновые значения в тех публикациях, где они приведены, большинством исследователей были определены не статистически, а единичными анализами вмещающих пород. В нашем обзоре мы уделили основное внимание механизмам образования аномальных содержаний, а не критериям их выделения.

ОБЗОР СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ С ГЕОХИМИЧЕСКИМИ АНОМАЛИЯМИ ЭПГ

В отдельных горизонтах архейских и протерозойских отложений в различных районах мира зафиксированы высокие содержания различных платиноидов, начиная с самых древних отложений с возрастом более 3.2 млрд лет (Kyte et al., 1988). Однако геохимические условия осадконакопления в докембрии зачастую сильно отличались от фанерозойских, поэтому в нашей статье мы ограничились обзором аномалий ЭПГ, начиная с раннего палеозоя (рис. 1, 2).

Нижний кембрий (№ 1 на рис. 2; далее в скобках номера Ig аномалий в соответствии с рис. 2). В южном Китае формация Niutitang (535 ± 11 млн лет) содержит толщу черных сланцев, простирающуюся на несколько сотен километров (1 на рис. 1). В этой толще (в самом низу формации) залегает регионально распространенный полиметаллический Ni–Mo–ЭПГ–Au сульфидный горизонт. Содержание иридия в этом горизонте от сотых долей до 5.7 ppb, а в одной пробе даже 43 ppb (Jiang et al., 2007).

Для сульфидного слоя, обогащенного металлами, разными исследователями предполагалось следующее происхождение: диагенетическое (Hogan et al., 1994), подводно-гидротермальное (Jiang et al., 2007), путем осаждения из морской воды (Lehman et al., 2007; Mao et al., 2002; Xu et al., 2011, 2013), в том числе извлечения из нее организмами (Pašava et al., 2007). Внеземной источник ЭПГ был отвергнут довольно рано в связи с относительно низкими значениями Ig по сравнению с другими ЭПГ, а также высоким содержанием Mo. Накопление сульфидов имело не глобальный, а региональный характер и было приурочено к внутриконтинентальной невулканической рифтовой зоне (Pašava, 1993).

Верхний ордовик (№ 2). В позднем ордовике отмечено массовое вымирание многих неродственных групп организмов. Оно могло быть обусловлено оледенением (и, соответственно, сокращением площади эпиконтинентальных морей), сменившимся на границе с силуром быстрым потеплением. Этот рубеж характеризуется также экскурсом $\delta^{13}\text{C}$ растительной органики, свидетельствующим о резком увеличении pCO_2 в атмосфере, причина которого остается неясной (Wang et al., 1993b).

Разрезы верхнего ордовика — нижнего силура в южном Китае представлены граптолитовыми сланцами и аргиллитами (2а на рис. 1). В этих разрезах иридий и другие элементы (Co, Cr, As, Mo, Sb и V) имеют повышенные содержания в горизонте вымирания на границе ордовика

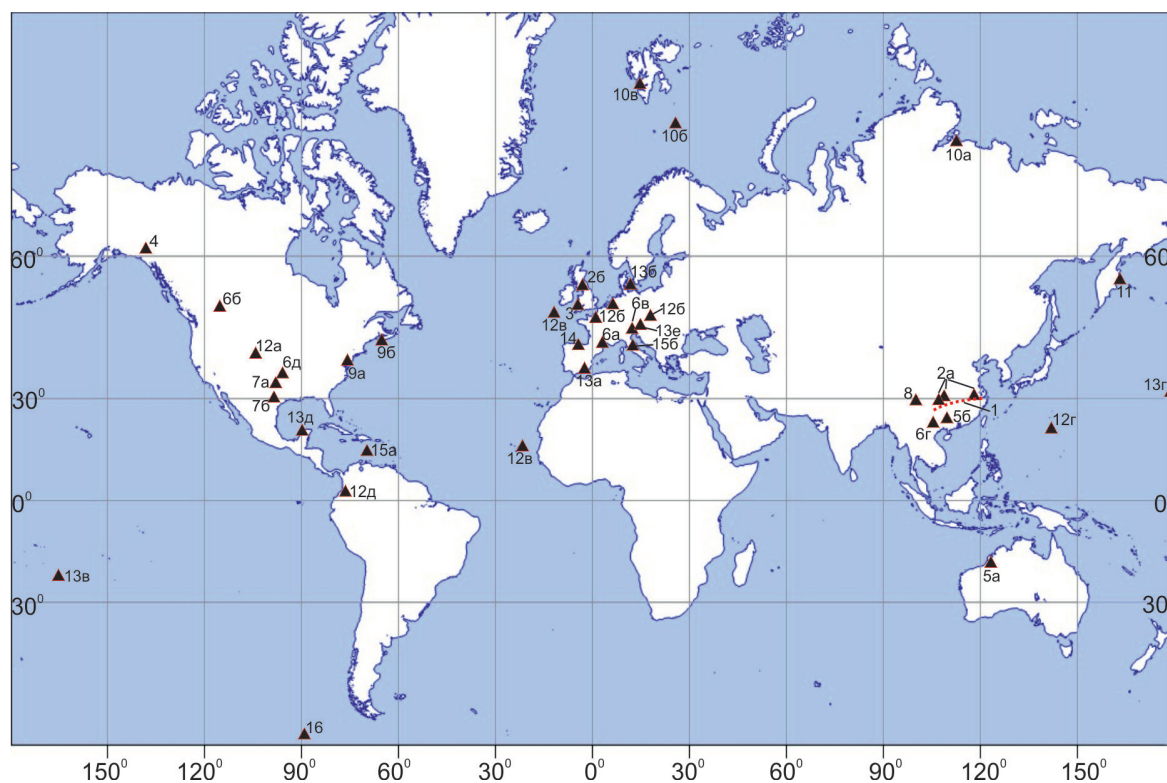


Рис. 1. Местоположение разрезов. Пояснения в тексте.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ АНОМАЛИЙ ИРИДИЯ

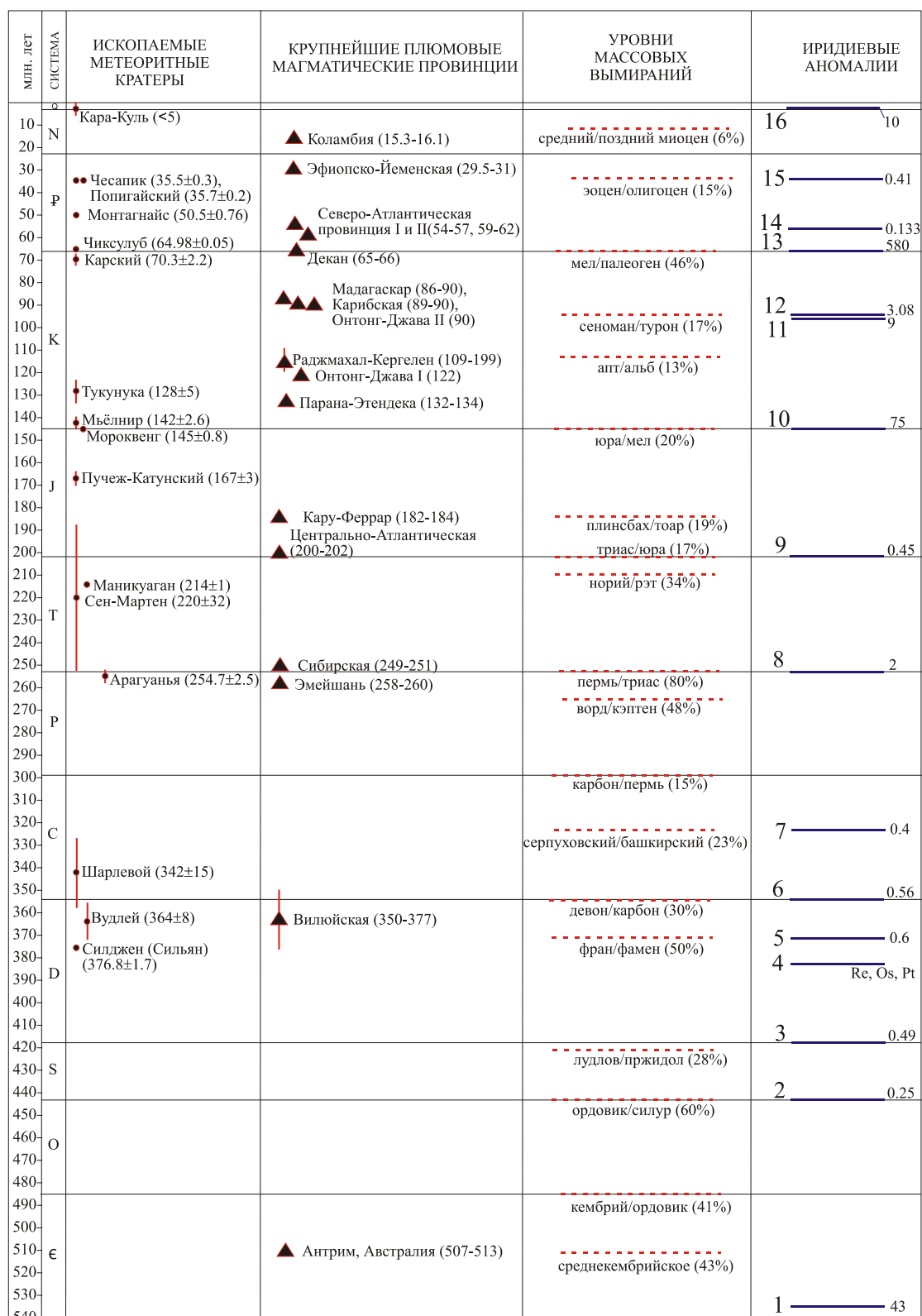


Рис. 2. Аномалии Ir, уровни массовых вымираний, крупнейшие магматические провинции и ископаемые метеоритные кратеры диаметром более 40 км на стратиграфической схеме фанерозоя. Метеоритные кратеры приведены по данным (<http://www.passc.net/EarthImpactDatabase/>). Вертикальные линии и цифры в скобках — диапазон определения возраста кратеров, млн лет. Массовые вымирания — по данным (Алексеев, 1998; Keller, 2008). В скобках указан процент вымерших родов. Крупные магматические провинции — по данным (Keller, 2008). В скобках указан временной диапазон магматической деятельности в млн лет. Аномалии Ir — по данным (Jiang et al., 2007; Keller, 2008; Orth et al., 1986; Schmitz et al., 1997; Xu et al., 1985) с дополнениями авторов. Номера аномалий Ir соответствуют их номерам в тексте. Указано максимальное содержание Ir в ppb по литературным данным, кроме аномалии 4, где повышено содержание Re, Os, Pt.

и силура с максимальным содержанием иридия 0.23 ppb (Wang et al., 1993b). К. Ван с соавторами считают, что причиной аномалии могли быть низкая скорость седиментации и восстановительные условия в воде и осадке. Эта геохимическая особенность может иметь глобальное значение, поскольку сходные геохимические аномалии были отмечены примерно на том же стратиграфическом уровне в Канаде (в Квебеке, на Юконе, Арктических и Северо-западных территориях) и в Шотландии.

В Шотландии, в разрезе Добс-Линн, содержащем стратотип границы ордовика и силура (26 на рис. 1), в граптолитовых сланцах выявлены содержания иридия от 0.05 до 0.25 ppb (Wilde et al., 1986). Однако, резких пиков концентраций нет ни на самой границе, ни на приграничном отрезке, соответствующем примерно 20 млн лет. Иридий коррелирует с хромом. Присутствие офиолитов в области-источнике позволяет предположить, что высокие концентрации Ir и Cr в сланцах — результат скорее эрозии выходящих на поверхность ультрамафических пород верхней мантии, чем внеземного катаклизма (Wilde et al., 1986).

Верхний силур (№ 3). Высокие концентрации иридия (до 0.49 ppb) по сравнению с фоном (0.04 ppb) зафиксированы в Англии (Welsh Borderland) (3 на рис. 1), в лудловском костяном слое верхнего силура (Schmitz, 1992). Распределение главных и следовых элементов, а также минералогия костяного слоя указывают на то, что иридий осаждался из морской воды и не имеет отношения к астероидному импакту. В то же время, образование вмещающих штормовых скелетных песков может быть обусловлено как раз импактным событием.

Граница среднего и верхнего девона (№ 4). Ni-Mo-ЭПГ-сульфидный слой на Юконской территории (Канада) имеет площадь распространения около 80 км² (4 на рис. 1). Он во многом аналогичен нижнекембрийскому сульфидному слою южного Китая, охарактеризованному выше. Re-Os изотопные данные показывают, что обогащение Re и ЭПГ сульфидного слоя на Юконе, как и в раннем кембрии южного Китая, могло происходить близко по времени к отложению осадка или в течение раннего диагенеза (Horan et al., 1994). М. Хоран с соавторами не приводят данных по иридию (а только Re, Os, Pt). Вмещающая толща — средне-верхнедевонские черные турбидитовые сланцы. Подстилающий слой — фосфатные кремнистые аргиллиты с карбонатными конкрециями. Возраст подстилающего слоя по конодонтам — живетский — франский ярусы. Сульфидный слой имеет мощность 0.4–10 см и расположен в основании слоя фосфатных кремней. Предполагается, что черные

сланцы имеют повышенные содержания Ni, Mo, Re и Os, поскольку Ni и Mo могут ассоциировать с ОВ (органическим веществом), а Re и Os осаждаются из морской воды в аноксидных условиях (Horan et al., 1994).

Верхний девон (граница франа и фамена) (№ 5). Франско-фаменская граница маркируется глобальным ступенчатым массовым вымиранием на пяти континентах, глобальной регрессией, аноксическими океанами, двумя слоями со стеклянными сферами (микротектиты) и иридиевой аномалией, определяемой в ассоциации с более древним из микротектитовых слоев (Evans, Chai, 1997). Двум горизонтам океанских аноксических событий (ОАЕ) соответствуют две положительные аномалии $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов и органики и значительные аномалии рудных элементов во многих разрезах.

Две умеренные аномалии иридия, примерно в 20 раз превышающие фон, обнаружены в породах верхнего девона в бассейне Canning (западная Австралия) (5а на рис. 1). Одна из них расположена выше, другая ниже границы франа и фамена. Эти аномалии не ассоциируют с событиями вымирания (Nicoll, Playford, 1993; Playford et al., 1984). Максимальное содержание иридия составляет 0.3 ppb в породе в целом и 0.6 ppb в бескарбонатном веществе. С иридиевыми аномалиями совпадают высокие концентрации Pt, V, Co, Ni, Cu, As, Sb, редкие земли (особенно Ce), Pb и Th. Но нет повышенных концентраций Au, щелочных и щелочноземельных металлов, Al, Ti, Cr, Zn и Se. Отношения сидерофильных элементов (Co/Ir, Ni/Ir, Pt/Ir, Ni/Co, Au/Ir, Os/Ir) несовместимы ни с хондритовыми, ни с железными метеоритами (Playford et al., 1984).

Сильная отрицательная аномалия $\delta^{13}\text{C}$ совпадает со слабой иридиевой аномалией на франско-фаменской границе в южном Китае (в разрезе Xiangtian Village, провинция Guangxi) (Wang et al., 1991) (5б на рис. 1). Верхняя пачка франа сложена черносланцевыми аргиллитами с конкрециями мергеля (~2 м). На самой границе залегает лишенный окаменелостей слой аргиллитов (20 см), он и содержит аномалию Ir. Фаменские отложения представлены известняками. Максимальные содержания Ir в целом по породе 0.23 ppb (0.35 ppb в бескарбонатном веществе). Граничный слой обогащен и другими сидерофильными (Fe, Co, Cr) и халькофильными (As, Sb) элементами, а также литофильными элементами Al, U, Hf, Th и V, но не обогащен редкими землями.

Граница девона и карбона (№ 6). Иридиевые аномалии были обнаружены в глобальном масштабе на граничном интервале девона и карбона, который соответствует одному из крупнейших в фанерозое массовых вымираний — событию, которое затронуло многие

группы организмов (растения, аммоноидеи, трилобиты, конодонты, рыбы, фораминиферы, брахиоподы и остракоды). На границе девона и карбона или очень близко к ней имеется глобально распространенный интервал черных сланцев, и содержания Ir достигают максимума 0.148 ppb (Montagne Noire, Франция) (6а на рис. 1), 0.138 ppb (Alberta, Канада) (6б на рис. 1), 0.14 ppb (Карнийские Альпы, Австрия) (6в на рис. 1), 0.258 ppb (южный Китай) (6г на рис. 1) и 0.25 ppb (Оклахома, США) (6д на рис. 1) (Wang et al., 1993a). Глобальный характер аномалии свидетельствует в пользу импактной модели. Однако, нехондритовые отношения Ir к другим элементам и отсутствие шокового кварца и микротектитов не подтверждают такой сценарий. Кроме того, во всех разрезах максимумы содержания иридия наблюдаются в основании или кровле пачки черных сланцев на их границе со светлыми известняками, то есть на резких окислительно-восстановительных границах. К. Ван с соавторами (Wang et al., 1993a) предположили, что окислительный фронт, мигрируя в восстановленных осадках, мог привести к ощутимому обогащению металлами. Открытым остается вопрос о первичной концентрации иридия в осадках — поступал ли он из морской воды с нормальным содержанием ЭПГ или с повышенным за счет импакта или же вулканической активности.

Один из упомянутых разрезов подробно рассмотрен в статье (Orth et al., 1988). В Оклахоме граница девона и карбона находится внутри черных сланцев Woodford, выше залегают зелено-серые сланцы (30 см); известняки (1.4 м); бурые и зелено-серые сланцы (2 м). Все слои накапливались с очень маленькой скоростью. На протяжении трех метров разреза обнаружено четыре аномалии ЭПГ. Первая аномалия расположена в кровле сланцев Woodford (Ir = 0.25 ppb, Pt = 48 ppb, Os = 7.5 ppb, Au = 18 ppb), сразу под окислительно-восстановительной границей. Авторы (Orth et al., 1988) предполагают, что повышенные содержания данных элементов вызваны осаждением из морской воды, длительное время контактировавшей с черными сланцами, богатыми органикой и сульфидами, которые и адсорбировали металлы. Еще две аномалии зафиксированы в известняках — одна слабая, и другая более сильная (Ir = 0.42 ppb, Pt = 50 ppb, Os = 0.075 ppb, Au = 0.14 ppb). В известняках повышены также содержания Co, Ni, As; отношение Ce/La достигает 8, Pt/Ir очень высокое, а Os/Ir очень низкое. По мнению указанных авторов, Ir, Pt, Co, As и Ni также поступали из морской воды, но уже с участием цианобактерий. Четвертая аномалия представляет собой 70-сантиметровый интервал в

сланцах с пиками концентраций: Ir = 0.56 ppb, Pt = 150 ppb, Os = 0.51 ppb, Co = 725 ppm, Ni = 1450 ppm. Содержания этих элементов коррелируют с содержаниями Al, и авторы полагают, что причиной их повышенного количества была аккумуляция обломочного материала, полученного при эрозии ультрамафических пород (Orth et al., 1988).

Граница серпуховского и башкирского ярусов (№ 7). На этом уровне произошло одно из второстепенных массовых вымираний. Аномальные концентрации ЭПГ (Ir 0.4 ppb, Os 4 ppb, Pt 6 ppb), а также многих халькофилов, редкоземельных элементов (РЗЭ), Cr и U описаны на этой границе в Оклахоме (на контакте кварцевых алевролитов и черных сланцев) и Техасе (в фосфатных сланцах и аргиллитах) (7а и 7б на рис. 1). На обоих участках аномалии ассоциируют с увеличением содержания фосфата в породах. В Техасе максимальные содержания Os = 4 ppb, Ir = 0.38 ppb, Pt = 6 ppb, Cr = 12000 ppm, U = 380 ppm. Отсутствуют вещественные свидетельства астероидного или кометного импакта (Orth et al., 1986). О причинах аномалии высказываются самые разные предположения. Она может быть связана с высокой продуктивностью органики в условиях апвеллинга, низкими скоростями осадконакопления, подводным вулканизмом поблизости, а также восстановительными условиями, способствующими осаждению Os, Ir и Pt в виде металлов или сульфидов (Orth et al., 1986).

Граница перми и триаса (№ 8). С этой границей связано самое крупное вымирание в фанерозое. На границе перми и триаса разными авторами задокументированы резкие изменения экосистемы: морская аноксия, увеличение содержания CO₂ в атмосфере, кризис биокальцификации, массовое размножение акритарх, глобальное потепление, отрицательный изотопно-углеродный экскурс, глобальный сдвиг изотопов S и Sr, кислотные дожди. Однако, причины этих нарушений до конца не раскрыты. Свидетельства внеземного импакта здесь весьма непрочны (Xu et al., 2007). Очень различное, в основном небольшое обогащение на границе перми и триаса зафиксировано в Китае, Пакистане, Индии и Альпах (до 1 ppb Ir, 5,2 ppb Os по (Evans, Chai, 1997; Sawlowicz, 1993), с одним лишь значением 2 ppb в разрезе Шангси в Китае (Xu et al., 1985)).

В Мейшане (восточный Китай) (8 на рис. 1) максимальное содержание Ir на граничном интервале перми и триаса составляет 0.053 ppb, что не является аномалией (содержание Ir в верхней континентальной коре 0.02 ppb (Тейлор, Мак-Леннан, 1988)). В этом же слое выявлены повышенные содержания других ЭПГ, Fe, Ni (Xu et al., 2007). Спектры ЭПГ отличаются от спектров большинства внеземных материалов.

Спектры и отношения ЭПГ сходны с таковыми эмейшаньских базальтов, которые широко распространены на юго-западе Китая и на севере Вьетнама, а также базальтов плато Онтонг-Джава и сибирских покровных базальтов. Предполагается возможный источник ЭПГ из сибирских или эмейшаньских базальтов. Высказано предположение, что глины на граничном интервале представляют собой измененный вулканический пепел (Xu et al., 2007).

В то же время, в пограничных отложениях перми и триаса разных регионов мира (Шангси-Мейшань, Альпы, Австралия, Антарктида) были выявлены горизонты, обогащенные космическим веществом — разнообразными метеоритами и, в некоторых случаях, тектитами, что говорит о массовой космической бомбардировке Земли (Корчагин, 2013). Не исключено, что хотя бы часть аномалий ЭПГ связаны с этим событием.

Граница триаса и юры (№ 9). Вблизи этого рубежа в позднем триасе произошло одно из главных массовых морских вымираний фанерозоя, наземное вымирание также было значительным. На T/J границе отмечен негативный сдвиг $\delta^{13}\text{C}$ морского ОВ и наземной растительности, развитие аноксии в мелководных морях. Содержания иридия на этой границе повышены, но слабо. Шоковый кварц обнаружен внутри трех близко расположенных слоев сланцев в верхах триаса (рэте) в известняковом разрезе близ Corfino в северных Апеннинах (Италия) (Vice et al., 1992). Это дало многим исследователям основание считать, что причиной иридиевой аномалии может быть импакт. В последние годы все чаще обогащение иридием связывают с вулканизмом в крупной Центрально-Атлантической магматической провинции (САМР). Ее становление произошло за очень короткий период времени, возможно, не более 1 млн. лет и было связано с началом рифтинга Пангеи. Объем извержений оценивается в 3 млн кубических километров базальтовых лав (Cohen, Сое, 2007).

На востоке Северной Америки в рифтовом бассейне Ньюарк (9а на рис. 1) в четырех континентальных разрезах обнаружена небольшая Ir аномалия на определенной палинологически границе триаса и юры в слое белой глины (Olsen et al., 2002). Максимальное содержание Ir 0.285 ppb, среднее содержание 0.141 ppb, что существенно превышает фоновый уровень 0.05 ppb. Аномалия совпадает с пиком изобилия спор папоротников и крупными изменениями сообществ динозавров (в том числе увеличением размеров последних). В 15 м выше границы расположена подошва самого древнего базальтового потока в бассейне Ньюарк, который является наиболее древней в Северной Америке частью САМР.

В восточной Канаде, в бассейне Фанди (9б на рис. 1) пограничные слои триаса и юры представлены переслаиванием красных, серых и почти черных аргиллитов. В 30 см выше границы эти слои перекрываются базальтами, датированными 201.3 ± 0.3 млн лет. Вблизи границы обнаружены многочисленные аномалии иридия с пиком концентрации 0.45 ppb. Концентрации иридия коррелируют в разрезе с концентрацией органического углерода. Сорб. концентрируется в керогеновых слоях миллиметровой толщины внутри обогащенных иридием слоев. Стратиграфическое распространение Ir обусловлено его ремобилизацией и концентрацией на окислительно-восстановительных границах в течение раннего диагенеза. Иридий, вероятно, формировал органометаллические комплексы в керогеновых слоях в серых аргиллитах (Tanner et al., 2008).

Граница юры и мела (№ 10). На данном рубеже фиксируется лишь очень плавное и постепенное вымирание, в основном касающееся только аммоноидей (Алексеев, 1998). Происхождение значительной иридиевой аномалии на этой границе, по-видимому, импактное.

О значительной аномалии иридия на севере Средней Сибири (п-ов Нордвик) (10а на рис. 1) сообщили В.А. Захаров с соавторами (1993). Изученный ими разрез представлен чередованием темно-коричневых битуминозных аргиллитов и голубовато-серых уплотненных глин верхне-волжского подъяруса и берриаса. В основании берриаса в прослое фосфатного известняка толщиной 5–6 см установлены аномально высокие содержания благородных металлов: Ir (до 75 ppb), Pd (до 267 ppb), Pt (до 12 ppb), Ru (до 37 ppb), Rh (до 62 ppb), Au (до 34.4 ppb). Доказывается космический источник благородных металлов (тренды распределения благородных металлов, нормированные по хондриту C1, близки железным метеоритам и космической пыли). Их аномально высокое содержание объясняется резким замедлением темпов осадконакопления в условиях фонового поступления космической пыли (скорость осадконакопления посчитана по аммонитовым зонам). Установлены минеральные агрегаты — носители иридия, представленные микроконкрециями и шариками пиритового состава, соответственно содержащими 230 и 1200 ppb иридия, которые связываются с сульфидизированными в процессе диагенеза железными частичками космической пыли.

Позднее на шельфе Баренцева моря (10б на рис. 1) норвежские геологи (Dyrvik et al., 2006) обнаружили следы метеоритного кратера возрастом 142 ± 2.6 млн лет (середина берриаса). Кратер получил название Мьолнир. Слабая иридиевая аномалия вблизи границы юры и мела (максимум

0.25 ppb при фоне 0.05–0.06 ppb) установлена в кернах из кратера и в 30 км от кратера. Аномалия прослеживается и на о. Шпицберген (10в на рис. 1).

Средний сеноман (№ 11). Аномалия платиноидов на этом стратиграфическом уровне выделена впервые авторами данной статьи в палеоокеанических отложениях п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) (Savelyev et al., 2012; Savelyeva et al., 2015) (11 на рис. 1). Содержания Ir в золе (зольность около 50%) углеродистых пород определены как 9 ppb нейтронноактивным анализом (Savelyev et al., 2012) или 5.3 ppb методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием (Savelyeva et al., 2015). Сеноманский возраст пород определен по радиоляриям (Палечек и др., 2010), накопление прослой углеродистых пород во время среднесеноманского аноксического события (МСЕ) доказывается положительным экскурсом и четкой ступенью в изотопной кривой $\delta^{13}\text{C}$ на этом уровне в изученном разрезе (Савельева, 2011; Savelyev et al., 2012). Накопление рудных элементов в углеродистых прослоях связано с аноксидными условиями во время седиментогенеза. Источником PGE и других металлов могли быть морская вода и синхронный осадконакоплению вулканизм.

Верхний мел (граница сеномана и турона) (№ 12). Граничный интервал сеномана/турона известен как время максимального эвстатического повышения уровня океана в мелу. Оно сопровождается глобальным океанским аноксическим событием (ОАЕ2), глобальным положительным экскурсом $\delta^{13}\text{C}$, повышенными концентрациями многих элементов. В течение позднего сеномана и раннего турона произошло массовое ступенчатое вымирание морских животных.

В разрезе поблизости от Pueblo, Колорадо (12а на рис. 1) ниже границы сеномана и турона выявлено 2 близко расположенных пика содержания Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ir, Pt и Au (Orth et al., 1993). Максимальные содержания Ir в обоих пиках составляют 0.11 ppb (в породе в целом), что превышает местный фон 0.017 ppb. Не было обнаружено микросферул или шоковых минеральных зерен. Обогащение на уровне иридиевой аномалии Sc, Ti, V и Mn, которые обычно не ассоциируют с метеоритами, также свидетельствует против импактного источника аномалий. Подобные геохимические аномалии отмечены и в других разрезах Западного Внутреннего бассейна Северной Америки (Orth et al., 1993).

Этими же авторами опробовались многочисленные разрезы границы сеномана и турона Европы (12б на рис. 1), Южной Америки, а также разрезы в скважинах ODP/DSDP на востоке Атлантики (12в на рис. 1) и на западе Пацифики (12г на рис. 1). Элементные аномалии на этих

участках гораздо менее интенсивны, чем в Западном Внутреннем бассейне. Исключение составляют значения на юге центральной Колумбии (12д на рис. 1), в толще обогащенных ОВ черных сланцев. Здесь выявлена двойная аномалия, сходная с североамериканской, а также 2 добавочные аномалии выше и ниже. Самая верхняя аномалия (в двух метрах ниже границы сеномана и турона) содержит максимум иридия — 0.56 ppb в пересчете на бескарбонатное вещество. Ее сопровождают сильные пики Sc, Ti, Cr, Fe и Hf. Авторы предложили возможные источники обогащения: интенсивный спрединг, активность горячих точек, повышенная циркуляция глубинных богатых металлами вод (в связи с повышением уровня океана) (Orth et al., 1993).

К этому же стратиграфическому уровню, видимо, относится аномалия ЭПГ, выявленная авторами данной статьи в верхней части альб-сеноманского разреза на п-ове Камчатский Мыс (11 на рис. 1). Верхний прослой углеродистых пород обогащен всеми платиноидами, содержание Ir в золе — 3.08 ppb, Pt — 2176 ppb (Savelyeva et al., 2015), зольность около 30%. Накопление углеродистых пород связано с океанскими аноксическими событиями (Савельев и др., 2007; Савельева, 2011), этим и определяется их геохимическая специфика. Различия в величине накопления различных платиноидов в верхнем (на уровне сеноман-туронской границы, ОАЕ2) и нижнем (соответствующем среднесеноманскому ОАЕ) прослоях может быть связано с разным уровнем аноксии во время этих эпизодов.

Граница мела и палеогена (№ 13). Аномалия иридия на этой границе является самой известной и изученной в разных районах мира. Граничный интервал характеризуется вторым по величине в фанерозое и растянутым глобальным массовым вымиранием, уменьшением $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ немного ниже границы и уменьшением содержания карбоната в осадках. К этому рубежу приурочена наиболее значительная аномалия иридия и других ЭПГ, нередко ассоциирующая с импактными сферулами и шоковым кварцем. Иридиевая аномалия является глобальной, она распространена в разных обстановках осадконакопления, от глубоководно-морских до континентальных. В наземных разрезах концентрации иридия в пограничном слое ниже, чем в морских, но со значениями, значительно превышающими средний фон.

Величина аномалии колеблется от менее 1 ppb до 580 ppb Ir (Sawlowicz, 1993). В качестве примера можно привести содержания иридия в некоторых разрезах: Каравака (Испания) (13а на рис. 1) — до 56.9 ppb Ir, Стивнс Клинт (Дания) (13б на рис. 1) — до 50.9 ppb Ir (гемипелагическая обстановка); скв. DSDP 596 (южная

часть Тихого океана) (13в на рис. 1) — до 13.8 ppb Ir, скв. DSDP 465A (северо-западная часть Тихого океана) (13г на рис. 1) — до 12.7 ppb Ir (пелагическая обстановка) (Lee et al., 2003).

Интенсивные исследования границы мела и палеогена на протяжении более 30 лет породили огромное количество данных и различных интересных гипотез, но до сих пор нет согласия по поводу источника и процессов, которые являются причиной наблюдаемых аномалий. Очень высокое содержание ЭПГ, особенно иридия на некоторых участках границы мела и палеогена может быть следствием только метеоритного импакта, в то время как аномалии на других участках мел-палеогеновой границы могут быть отнесены к интенсивному вулканизму. В качестве процессов, формировавших аномалии, предлагались также перемещение растворов в осадке после отложения, активность микроорганизмов, осаждение из морской воды (Sawlowicz, 1993).

Импактная гипотеза до недавнего времени связывала иридиевую аномалию со структурой Чиксулуб на п-ове Юкатан в Мексике (13д на рис. 1), представляющей собой многокольцевой импактный кратер > 200 км диаметром с граничным мел-палеогеновым возрастом. Расплавленные породы кратера содержат от менее 1.5 до 13.5 ± 0.9 ppb Ir, от 6 до 109 ppb Au и от 0.056 до 25 ppb Os. Из них же были выделены металлические зерна иридия, что подтверждает наличие метеоритных частиц внутри кратера (Evans, Chai, 1997). Недавно на основе стратиграфического распределения иридия и импактных выбросов в Мексиканском заливе было выделено два импактных события. Одно из них (Чиксулуб) предвращает мел-палеогеновую границу на 300 тыс. лет. Второе, с которым как раз и связана глобальная иридиевая аномалия, имело место на границе или на 100 тыс. лет позднее границы (Keller, 2008). Однако, в кернах глубоководного бурения в Северной Пацифике и в Индийском океане эти события не разделяются, возможно, из-за перемешивания осадка в процессе биотурбации (Hull et al., 2011).

Только на мел-палеогеновой границе обнаруживается положительная корреляция между ЭПГ (главным образом между Ir и Os, Ru и Au) и межэлементные соотношения как в Солнечной системе ($Ir/Os = 10$; $Ir/Au = 3.3$; $Ir/Ru = 0.69$) (Evans, Chai, 1997; Evans et al., 1993). В то же время, распределение ЭПГ варьирует не только между участками мел-палеогеновой границы, но также внутри слоев на отдельных участках (Sawlowicz, 1993). В частности, отношения ЭПГ могут быть и нехондритовыми, например, в разрезе Стенс Клинт (Wang et al., 1993a) (13б на рис. 1), где большое количество иридия связано в виде

органометаллических комплексов в керогене. Это означает, что, даже в случае импактного источника, ЭПГ фракционировались от своих первоначальных хондритовых пропорций и перераспределились до, во время и/или после отложения (Evans et al., 1993). В океане иридий осаждается преимущественно в окисленных пелагических фациях, а осмий и рений — в анноксидных гемипелагических (Lee et al., 2003).

Некоторые исследователи связывали не только иридиевую аномалию на границе мела и палеогена, но и микросферулы, и шоковый кварц с интенсивным плюмовым вулканизмом, возможно, имевшим место одновременно в нескольких местах земного шара, включая плато Декан. Испускание летучих в течение вулканизма могло вести к кислотным дождям, уменьшению pH поверхности океана и стать одной из причин вымирания (Officer et al., 1987). Кроме того, причиной биотического стресса могли быть большой приток питательных веществ из продуктов мантийного плюмового вулканизма, а также усиленное выветривание, ведущие к эвтрофикации поверхностных вод (Keller, 2008). В качестве свидетельства вулканизма были приведены соотношения элементов в скважине DSDP 465A на южной части возвышенности Хесса (13г на рис. 1): $As/Ir = 640$, $Sb/Ir = 67$, на три порядка превышающие хондритовые значения, но близкие к мантийным (Officer, Drake, 1985). Недавно при исследовании разреза Гамс в Австрии (13е на рис. 1) А.Ф. Грачев с соавторами (Grachev et al., 2005) выяснили, что в переходном слое на границе мела и палеогена четко различаются два различных события. Первое отмечено обогащением осадков As, Zn, Cu, Pb, Cr, Co, Ir, V, Ni, предположительно, из вулканических аэрозолей, образовавшихся при плюмовом вулканизме. Второе событие — импакт — произошло на 500–800 лет позже. В соответствующем слое обнаружены никелевые сферулы, лонсдейлит, аварит. Важно, что более высокие концентрации Ir (5–9 ppb) обнаружены в слое со следами вулканической деятельности, а в слое со следами импакта концентрации Ir падают до 3 ppb (Grachev et al., 2005).

Граница палеоцена и эоцена (№ 14). Рубеж палеоцена и эоцена отмечен вымиранием 35–50% видов глубоководных бентосных фораминифер. Однако, массового вымирания не было. Характерен короткий период тепличного климата. Полный разрез верхнего палеоцена — нижнего эоцена в северной Испании (Сумайя) (14 на рис. 1) содержит небольшую иридиевую аномалию — 0.133 ppb (при фоне 0.038 ppb) (Schmitz et al., 1997). Аномалия совпадает с негативным сдвигом $\delta^{13}C$ и находится примерно в 40 см ниже пика вымирания бентосных фораминифер и резкой

литологической границы-перехода от мергелей с прослоями известняков к красно-коричневой бескарбонатной глине. Происхождение аномалии неясно. Она не возникла при осаждении иридия из морской воды, поскольку в ней отсутствует типичная ассоциация халькофильных элементов (Se, Sb) и Fe. Б. Шмитц с соавторами (Schmitz et al., 1997) считают наиболее вероятной причиной аномалии эксплозивный базальтовый вулканизм в связи с открытием наиболее северной части Атлантики, хотя главная фаза толеитового вулканизма во время отделения Гренландии от Евразии имела место много позже.

Верхний эоцен (№ 15). Переход от эоцена к олигоцену отмечен прогрессивным глобальным похолоданием, начавшимся в начале среднего эоцена. Поздний эоцен характеризуется пятью вспышками вымирания, которые происходили в интервале свыше 5 млн. лет. В целом вымирание можно охарактеризовать как второстепенное. В разрезах верхнего эоцена присутствуют один, два или три слоя импактных микросферул. Описаны также слабые иридиевые аномалии (десять доли ppb), и высказаны предположения об их соответствии импактным кратерам. Некоторые из этих аномалий, скорее всего, глобальны (Kerr, 1987). Аномальное (относительно фона) значение 0.41 ppb Ir наблюдалось на границе эоцена и олигоцену в карибских осадках (DSDP скв. 149) (15а на рис. 1). Аномалия совпадает с микротектитовым уровнем, являющимся частью Северо-Американского тектитового поля, которое датируется примерно 34 млн лет (Alvarez et al., 1982). В стратотипическом разрезе эоцен-олигоценной границы в центральной Италии (Массиньяно) (15б на рис. 1) в верхнем эоцене имеются три слоя, богатых Ir, с повышенным уровнем ^3He . Две нижних близко расположенных иридиевых аномалии связывают с Попигайским (35.7 ± 0.2 млн лет) и Чесапикским (35.3 ± 0.3 млн лет) импактными событиями (Coccioni et al., 2009).

Верхний плиоцен (№ 16). На этом уровне не отмечены крупные вымирания или другие свидетельства стрессовых условий. Следы импакта обнаружены в керне из слоя возрастом 2.3 млн лет в котловине Беллинсгаузена на юго-востоке Тихого океана (Kyte et al., 1981) (16 на рис. 1). КERN представляет собой светло-коричневый глинистый диатомовый ил. Содержание иридия в нем 1–10 ppb (фон 0.2 ppb). Имеется корреляция между Au и Ir. Максимальное содержание Au 6.6 ppb. Из диатомового ила выделено два зерна размером 1.5–2 мм с концентрацией Ir 160 ppb. Микрозонд показал, что эти зерна представляют собой зональный Ni-содержащий оливин в матриксе, богатом Ca, Al, Si. С учетом содержания Ir в осадке, мощности обогащенного слоя и степени био-

турбации был подсчитан поток Ir 80–100 нг/см² (поступление в осадок внеземного Ir), что сравнимо с потоком на мел-палеогеновой границе (Kyte et al., 1981). Впоследствии из этого же слоя были выделены и другие пузырьчатые, базальтовые и металлические обломки диаметром от 0.5 до 4 мм, принадлежавшие ахондритовому астероиду, содержащему незначительный металлический компонент. Было обнаружено до 3150 ppb Ir и 3880 ppb Au в металлических частицах и 140–209 ppb Ir и 20–970 ppb Au в пузырьчатых частицах (Kyte, Brownlee, 1985).

ИСТОЧНИКИ И ПРОЦЕССЫ ОБОГАЩЕНИЯ ИРИДИЕМ И ДРУГИМИ ЭПГ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Аномалии ЭПГ в осадочных породах создаются различными процессами с участием как вещества земного происхождения из разнообразных источников, так и внеземного материала. Эти процессы могут действовать по отдельности или в совокупности. Аномалии, связанные с разными процессами и источниками, как правило, отличаются друг от друга по литологическим, геохимическим и минералогическим критериям. В частности, предпринимались многочисленные попытки определения источника ЭПГ с использованием отношений между отдельными ЭПГ и ассоциирующими элементами. Однако, в случае наложения двух или нескольких процессов, создающих и/или видоизменяющих аномалию, идентифицировать ее происхождение весьма непросто. Наиболее часто исследователи предполагают космогенное и вулканогенное происхождение аномалий ЭПГ, кроме этого возможны осаждение платиноидов из морской воды, часто совместно с обогащением при участии микроорганизмов, эрозия ультрамафических пород, а также диагенетические процессы обогащения.

Внеземные источники. Внеземной материал, достигающий Земли, представлен астероидами, кометами и частицами пыли. Различные типы хондритов и железных метеоритов содержат до 10 г/т иридия (Evans, Chai, 1997). С этим связано высокое содержание иридия в аномалиях, произошедших из внеземного источника. Для доказательства импактного происхождения аномалий используются диаграммы Co-Ni, Cr-Ni, Ni/Cr-Ni/Co, Ir-Pd, Pt-Pd, Pd/Ir-Pd/Pt (Glikson, Allen, 2004), Ir-Au (Wallace et al., 1990). Также применяются отношения Os/Ir и Ru/Ir. Например, отношение Os/Ir на мел-палеогеновой границе сходно с этим отношением в Солнечной системе (близко к 1), в то время как отношение Os/Ir с границ докембрия и кембрия, девона и карбона, перми и триаса изменяется от 10 до 30 (Sawlowicz, 1993). По Os/Ir невозможно отличить внеземной и

мантийные источники ЭПГ, но отношение Ru/Ir может в этом случае быть полезным, так как мантийные значения Ru/Ir больше, чем хондритовые (Evans et al., 1993). Хорошая согласованность нормализованных на хондрит содержаний ЭПГ в осадках и в метеоритах также является хорошим индикатором внеземного происхождения аномалии. В некоторых случаях они позволяют даже определить тип метеорита (Evans, Chai, 1997). Для этой же цели применяют и спектры ЭПГ, нормализованные на C1-хондрит (Glikson, Allen, 2004). Фракционирование и ремобилизация могут стать причиной того, что средние отношения ЭПГ из многих местонахождений и на протяжении разреза будут более приближены к хондритовым, чем отдельные слои (Evans, Chai, 1997; Evans et al., 1993; Sawlowicz, 1993). Обобщающая работа, в которой приведена методика распознавания космогенного материала в осадочных породах опубликована О.А. Корчагиным (2013). В этой публикации приведена схема импакт-стратиграфии кайнозоя, включающая в том числе события, маркированные иридиевыми аномалиями.

Вулканический источник. С вулканизмом обычно связывают содержания иридия в разрезах, не намного превышающие фон. Например, в пограничных разрезах мела и палеогена ниже и выше выраженного пика иридия наблюдаются немного повышенные его значения на интервале, соответствующем главной фазе деканского вулканизма (Hull et al., 2011). Деканский вулканизм мог воздействовать на содержание Ir, Os и других ЭПГ в осадках непосредственно путем добавления новых ЭПГ в океан или косвенно путем уменьшения скоростей осадконакопления из-за подкисления океанской воды вулканогенным CO₂ (Hull et al., 2011; Robinson et al., 2009). Некоторые исследователи предполагали, что весь Ir на границе мела и палеогена имеет вулканическое происхождение (Officer et al., 1987; Officer, Drake, 1985; Toutain, Meyer, 1989). Однако, анализы концентраций Ir в различных лавах и пепловых слоях в целом показали, что вынос иридия при вулканизме недостаточен для образования Ir аномалии, подобной по величине мел-палеогеновой (Schmitz, Asaro, 1996).

Гидротермальный источник. ЭПГ могут транспортироваться гидротермальными флюидами, причем поведение отдельных элементов очень различно, в зависимости от температуры и состава флюида. Pd и Pt более растворимы при низких и средних температурах, а Ru, Rh, Os и Ir относятся к наименее растворимым ЭПГ. Подводные вулканические эксгаляции могут вносить значительный вклад в содержания Pd и Au в глубоководных осадках. Сильное фракционирование ЭПГ-Au наблюдается в обстановках срединно-океанических хребтов. Например,

отношение Au/Ir в базальтах равно 20, а в отложениях черных курильщиков — около 1000. Типичные содержания Ir, Pd и Au в последних соответственно 0.2, 2 и 100–200 ppb. Таким образом, аномальные концентрации иридия, если они сопровождаются высокими содержаниями Pd, Au и Pt, предполагают эксгаляционно-гидротермальную активность (Sawlowicz, 1993). Индикаторами гидротермальных осадков также являются Cu-Pb-Zn минерализация, положительная аномалия Eu на спектрах РЗЭ (Lehman et al., 2007; Xu et al., 2013). Для доказательства гидротермального происхождения нижнекембрийских сульфидных руд оценивались отношения Pt/Pd, Ir/Pd, Au/Pd, а также применялись диаграммы Pd-Pt, Ir/Pd-Pt/Pd и др., чтобы показать отличия сульфидных руд от гидрогенных Fe-Mn корок (Jiang et al., 2007).

Терригенные источники. Источниками ЭПГ в осадках могут быть мафические и ультрамафические породы и ассоциирующие с ними руды. При их выветривании ЭПГ в растворенной форме и в составе обломочных зерен сносятся в океаны и молассовые прогибы. В этом случае образуются небольшие аномалии ЭПГ, иногда с несколькими пиками, или же на каком-либо интервале разреза содержания ЭПГ незначительно превышают фоновые. Носителями ЭПГ, в том числе и иридия, в таких аномалиях могут быть обломочные зерна хромита, титановых минералов, магнетита, магнезиоферрита, богатых никелем шпинелей. Хромит может иметь высокие содержания Ir, Os и Ru относительно Pt, Pd и Au. ЭПГ находятся во включениях внутри хромита, а Ir и Os могут замещать Cr в решетке хромита. Наблюдается корреляция Ir с Cr (Sawlowicz, 1993; Wilde et al., 1986).

Осаждение из морской воды. Содержание Ir в современных поверхностных морских водах составляет 1.5 пг/л (Evans, Chai, 1997). В пелагических осадках (как в глубоководной глине, так и в карбонатных осадках на возвышенностях) большая часть иридия имеет гидрогенное происхождение (Dalai, Ravizza, 2006). В связи с низкой скоростью пелагического осадконакопления значения 0.1–0.5 ppb Ir или Os в глубоководных отложениях обычны. Некоторые аномалии иридия могут обеспечиваться экстремально низкими скоростями седиментации. В этом случае на осаждение иридия из морской воды могут указывать высокие содержания РЗЭ (Evans, Chai, 1997).

Аноксидные условия в морской и поровой воде во время осадконакопления и раннего диагенеза могут благоприятствовать аккумуляции ЭПГ. Ассоциация ЭПГ с ОВ обычна. В черных сланцах Ir и другие ЭПГ присутствуют в виде прочных органометаллических комплексов, а также в сульфидах, арсеносульфидах и арсени-

дах. ЭПГ рассеяны в кристаллической структуре или находятся в виде включений менее 200 ангстрем размером. Различные сульфиды концентрируют различные ЭПГ, и абсолютные содержания ЭПГ в сульфидах изменяются более чем на 5 порядков (Sawlowicz, 1993).

На осаждение из морской воды могут указывать высокая концентрация Pt и низкая Pd; в восстановительных условиях наблюдаются аномально высокие концентрации Cd, Ag и Re, хотя высокие концентрации последнего могут свидетельствовать и о выщелачивании больших объемов осадков и осаждении на окислительно-восстановительной границе (Sawlowicz, 1993). Высокое содержание ЭПГ вместе с повышенным содержанием фосфатов может означать высокую продуктивность органики в условиях апвеллинга (Orth et al., 1986). Для доказательства гидрогенного происхождения нижнекембрийских сульфидных руд оценивались спектры ЭПГ и Au, нормализованных на хондрит C1, а также применялись диаграммы Au/Pd-Pt/Pd, Au/Pd-Ru/Ir, Y/No-Y, чтобы показать близость этих показателей для сульфидных руд и морской воды (Xu et al., 2013).

Биологические процессы. Многие авторы предполагали важную роль биологических процессов в концентрировании ЭПГ из морской воды и создании аномалий на различных стратиграфических уровнях (Playford et al., 1984). Достаточно трудно разграничить процессы концентрации ЭПГ живыми организмами и отмершим ОВ, поскольку в последнем продолжается деятельность бактерий. К тому же органика способна аккумулировать следовые элементы и в процессе осадконакопления, и в диагенезе, и при последующих преобразованиях, вплоть до гидротермального изменения. В течение всех этих процессов носитель ЭПГ может меняться, например, при разложении ОВ бактерии могут высвобождать связанные с органикой ЭПГ, которые затем включаются в диагенетические сульфиды железа (Sawlowicz, 1993).

Постседиментационные процессы. Окислительно-восстановительные барьеры, связанные с отложением большого количества ОВ или представляющие собой контактовые зоны между различными режимами поровых вод в осадках, очень часто развиваются на событийных уровнях, поскольку те характеризуются необычными режимами седиментации. На окислительно-восстановительных барьерах различные элементы, включая Ir, осаждаются из поровых вод. Поэтому на границах геологических периодов достаточно часто должны встречаться элементные аномалии, возникшие в процессе диагенеза (Schmitz et al., 1997). Есть много примеров постседиментационной мобилизации и перераспределения

ЭПГ, с изменениями окислительно-восстановительных условий в осадке во время раннего диагенеза (Гаврилов, 2010; Colodner et al., 1992; Sawlowicz, 1993; Wallace et al., 1990; Wang et al., 1993a). Доказательством диагенетической ремобилизации и осаждения иридия на окислительно-восстановительном барьере может служить корреляция в разрезе Ir с $C_{орг}$ (Tanner et al., 2008). Диагенетическая ремобилизация может сформировать постседиментационные ореолы вокруг первичных аномалий ЭПГ, а также вновь сконцентрировать ЭПГ в соседних слоях. Перераспределению обычно более подвержены Pt, Pd, Au, чем Ir, Os и Ru, поэтому пики концентраций этих элементов во вновь образованных аномалиях могут и не совпадать (Sawlowicz, 1993). Отмечено, что степень ремобилизации ЭПГ в морских местонахождениях превышает степень ремобилизации в континентальных местонахождениях (Evans, Chai, 1997).

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ показал, что большинство геохимических аномалий ЭПГ, независимо от их природы, имеют глобальный характер и совпадает с крупными вымираниями морской биоты, их можно эффективно использовать для корреляции разрезов по всему миру. Для выяснения источников ЭПГ и происхождения геохимических аномалий этих элементов важно учитывать все литологические, геохимические и минералогические характеристики осадочных пород. Вклад отдельных источников может быть оценен по следующим признакам:

1) О внеземном происхождении аномалий говорят: высокие содержания иридия по сравнению с Pt, Pd, Au; повышенные содержания Ni и ^3He ; хондритовые соотношения Ru/Ir и низкие Os/Ir (~1) (хотя сходные характеристики имеет и мантийный источник). Импактную гипотезу также подтверждает положительная корреляция всех ЭПГ, кроме Pd. Для сравнения полученных данных с хондритовыми значениями возможно применение диаграмм Co-Ni, Cr-Ni, Ni/Cr-Ni/Co, Ir-Pd, Pt-Pd, Pd/Ir-Pd/Pt, Ir-Au и др. Слои с космогенными ЭПГ обычно отмечены находками шокового кварца, никелевой шпинели, сферул стекла, иногда определяется такой носитель ЭПГ, как железные и каменные сферулы.

2) Вулканогенный источник аномалий определяется по высоким содержаниям Se, As, Sb, In при содержаниях Ir, не намного превышающих фон, а также по высоким отношениям Ru/Ir (больше хондритовых). Ir в аномалиях вулканогенного происхождения может также коррелировать с Au и Tl. Отношения As/Ir и Sb/Ir превышают хондритовые, но близки к ман-

тийным. Для сопоставления содержаний ЭПГ в аномалиях и в базальтах конкретных магматических провинций используются диаграммы Cu/Ir-Ni/Pd, Ni/Cu-Pd/Ir, Ir/Pt-Pd/Pt, а также распределение ЭПГ и других следовых элементов, нормализованных на мантию или на хондрит С1.

3) Показателями эксгальационно-гидротермального происхождения аномалий являются: высокое содержание Au, Pd и Pt и относительно низкое Ir (Au/Ir~1000), положительная аномалия Eu на спектрах РЗЭ, Cu-Pb-Zn минерализация.

4) О поступлении ЭПГ из ультрамафических пород, подвергающихся эрозии, может свидетельствовать: присутствие офиолитов в области-источнике, корреляция ЭПГ с Ст и такие носители ЭПГ в осадках, как обломочные зерна хромита, титановых минералов, магнетита, магнезиоферрита.

5) На осаждение ЭПГ из морской воды указывают: высокие содержания Pt и низкие Pd и, соответственно, отношения Pt/Ir, близкие к морской воде, так как отношения Pt/Ir и Os/Ir в современной морской воде огромны по сравнению с хондритами; высокие содержания Cd и Ag в аноксидных условиях; высокие содержания РЗЭ, фосфатов. Возможно также сравнение содержаний ЭПГ и других следовых элементов в образцах и в морской воде с помощью спектров ЭПГ, а также диаграмм Au/Pd-Pt/Pd, Au/Pd-Ru/Ir, Y/No-Y и др.

6) Концентрирование ЭПГ живыми организмами в геологическом прошлом установить трудно, его лучше изучать на современных примерах. Косвенным признаком являются биоморфные структуры в породе, свидетельствующие о деятельности микроорганизмов. Например, это могут быть железистые стромаболиты. Однако и в этом случае остается вопрос, накапливались ли ЭПГ живыми организмами или сорбировались осадком, богатым органикой.

7) Повышенные содержания, наряду с ЭПГ, также Cu, Mo, U, Ni, V свидетельствуют об отложении их на окислительно-восстановительном барьере в течение седиментации и/или диагенеза. Об этом же говорят расположение аномалии в кровле или подошве черных сланцев на границе их с более окисленными породами и корреляция ЭПГ с $C_{орг}$.

Изученные авторами геохимические аномалии в палеоокеанических отложениях Восточной Камчатки на двух стратиграфических уровнях (в среднем сеномане и на границе сеномана и турона) связаны с аноксическими событиями МСЕ и ОАЕ2. Среднесеноманская аномалия ЭПГ выделена впервые. В качестве источника ЭПГ предполагается синхронный вулканизм, а высокие концентрации платиноидов и других рудных

элементов связаны с аноксидными условиями осадконакопления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-00546 и программы «Дальний Восток», проект №15-1-2-045.

Список литературы

- Алексеев А.С.* Массовые вымирания в фанерозое. Дисс. докт. геол.-мин. наук. Москва, 1998. <http://www.evolbiol.ru/alekseev.htm>.
- Гаврилов Ю.О.* Диагенетическая миграция сульфидов в отложениях различных обстановок седиментации // Литология и полезные ископаемые. 2010. № 2. С. 133–150.
- Захаров В.А., Ланухов А.С., Шенфильд О.В.* Иридиевая аномалия на границе юры и мела на Севере Сибири // Геология и геофизика. 1993. Т. 34. № 1. С. 102–108.
- Корчагин О.А.* Ископаемые микрометеориты, микротектиты и микрокрититы: методика исследований, классификация и импакт-стратиграфическая шкала // Стратиграфия в начале XXI века – тенденции и новые идеи. Очерки по региональной геологии России. М: Геолкарт-ГЕОС, 2013. Вып. 6. С. 112–142.
- Палечек Т.Н., Савельев Д.П., Савельева О.Л.* Альб-сеноманский комплекс радиолярий из смагинской свиты Камчатского Мыса (Восточная Камчатка) // Стратиграфия, геологическая корреляция. 2010. Т. 18. № 1. С. 67–87.
- Савельева О.Л.* Меловой палеоклимат. Ритмичность осадконакопления и следы аноксических событий в меловых (альб-сеноманских) отложениях Восточной Камчатки. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Germany, 2011. 156 с.
- Савельев Д.П., Ландер А.В., Пронина Н.В., Савельева О.Л.* Первая находка углистых пород в меловых палеоокеанических комплексах Восточной Камчатки // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2007. № 2. Вып. 10. С. 102–104.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- Alvarez W., Asaro F., Michel H.V., Alvarez L.W.* Iridium anomaly approximately synchronous with terminal Eocene extinctions // Science. 1982. V. 216. № 4548. P. 886–888.
- Alvarez L.W., Alvarez W., Asaro F., Michel H.V.* Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction // Science. 1980. V. 208. № 4448. P. 1095–1108.
- Bice D.M., Newton C.R., McCauley S. et al.* Shocked Quartz at the Triassic-Jurassic Boundary in Italy // Science. 1992. V. 255. № 5043. P. 443–446.
- Coccioni R., Frontalini F., Spezzaferri S.* Late Eocene impact-induced climate and hydrological changes:

- Evidence from the Massignano global stratotype section and point (central Italy) // Geological Society of America Special Papers. 2009. V. 452. P. 97–118.
- Cohen A.S., Coe A.L.* The impact of the Central Atlantic Magmatic Province on climate and on the Sr- and Os-isotope evolution of seawater // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. V. 244. Iss. 1–4. P. 374–390.
- Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M., Thomson J.* Postdepositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine-sediments. *Nature*. 1992. V. 358. № 8385. P. 402–404.
- Dalai T.K., Ravizza G.* Evaluation of osmium isotopes and iridium as paleoflux tracers in pelagic carbonates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. Iss. 15. P. 3928–3942.
- Dypvik H., Smelror M., Sandbakken P.T. et al.* Traces of the marine Mjølner impact event // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2006. V. 241. Iss. 3–4. P. 621–636.
- Evans N., Chai C.* The distribution and geochemistry of platinum-group elements as event markers in the Phanerozoic. // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 1997. V. 132. Iss. 1–4. P. 373–390.
- Evans N.J., Gregoire D.C., Goodfellow W.D. et al.* Ru/Ir ratios at the Cretaceous–Tertiary boundary: Implications for PGE source and fractionation within the ejecta cloud // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. Iss. 13. V. 57. P. 3149–3158.
- Glikson A., Allen C.* Iridium anomalies and fractionated siderophile element patterns in impact ejecta, Brockman Iron Formation, Hamersley Basin, Western Australia: evidence for a major asteroid impact in simatic crustal regions of the early Proterozoic earth // *Earth and Planetary Science Letters*. 2004. V. 220. Iss. 3–4. P. 247–264.
- Grachev A.F., Korchagin O.A., Kollmann H.A. et al.* A new look at the nature of the transitional layer at the K/T boundary near Gams, Eastern Alps, Austria, and the problem of the mass extinction of the biota // *Russian Journal of Earth Sciences*. 2005. V. 7. ES6001.
- Horan M.F., Morgan J.W., Grauch R.I. et al.* Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou provinces, China // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. Iss. 1. P. 257–265.
- Hull P.M., Franks P.J.S., Norris R.D.* Mechanisms and models of iridium anomaly shape across the Cretaceous–Paleogene boundary // *Earth and Planetary Science Letters*. 2011. V. 301. Iss. 1–2. P. 98–106.
- Jiang S.-Y., Yang J.-H., Ling H.-F. et al.* Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. V. 254. Iss. 1–2. P. 217–228.
- Keller G.* Cretaceous climate, volcanism, impacts, and biotic effects // *Cretaceous Research*. 2008. V. 29. Iss. 5–6. P. 754–771.
- Kerr R.A.* Beyond the K-T boundary // *Science*. 1987. V. 236. № 4802. P. 667.
- Kyte F.T., Brownlee D.E.* Unmelted meteoritic debris in the Late Pliocene iridium anomaly: Evidence for the ocean impact of a nonchondritic asteroid // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. V. 49. Iss. 5. P. 1095–1108.
- Kyte F.T., Lowe D.R., Byerly G.R.* Noble metal abundances in Early Archean spherule layers from South Africa // *Meteoritics*. 1988. V. 23. № 3. P. 284.
- Kyte F.T., Zhou Z., Wasson J.T.* High noble metal concentrations in a late Pliocene sediments // *Nature*. 1981. V. 292. № 5822. P. 417–420.
- Lee C.A., Wasserburg G.J., Kyte F.T.* Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous–Tertiary boundary: Constraints on Re-PGE transport in the marine environment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2003. V. 67. Iss. 4. P. 655–670.
- Lehmann B., Nagler T.F., Holland H.D. et al.* Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater // *Geology*. 2007. V. 35. Iss. 5. P. 403–406.
- Mao J., Lehmann B., Du A. et al.* Re–Os dating of polymetallic Ni–Mo–PGE–Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance. *Economic Geology*. 2002. V. 97. Iss. 5. P. 1051–1061.
- Nicoll R.S., Playford P.E.* Upper Devonian iridium anomalies, conodont zonation and the Frasnian–Famennian boundary in the Canning Basin, Western Australia // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 1993. V. 104. Iss. 1–4. P. 105–113.
- Officer Ch.B., Drake Ch.L.* Terminal Cretaceous Environmental Events // *Science*. 1985. V. 227. № 4691. P. 1161–1167.
- Officer Ch.B., Hallam A., Drake Ch.L., Devine J.D.* Late Cretaceous and paroxysmal Cretaceous/Tertiary extinctions // *Nature*. 1987. V. 326. № 6109. P. 143–149.
- Olsen P.E., Kent D.V., Sues H.-D.* Ascent of dinosaurs linked to an iridium anomaly at the Triassic–Jurassic boundary // *Science*. 2002. V. 296. № 5571. P. 1305–1307.
- Orth Ch.J., Attrep M., Quintana L.R. et al.* Elemental abundance anomalies in the late Cenomanian extinction interval: a search for the source(s) // *Earth and Planetary Science Letters*. 1993. V. 117. Iss. 1–2. P. 189–204.

- Orth Ch.J., Quintana L.R., Gilmore J.S. et al.* Pt-group metal anomalies in the Lower Mississippian of southern Oklahoma // *Geology*. 1988. V. 16. Iss. 7. P. 627–630.
- Orth Ch.J., Quintana L.R., Gilmore J.S. et al.* Trace-element anomalies at the Mississippian/Pennsylvanian boundary in Oklahoma and Texas // *Geology*. 1986. V. 14. Iss. 12. P. 986–990.
- Pašava J.* Anoxic sediments — an important environment for PGE; an overview // *Ore Geology Review*. 1993. V. 8. P. 425–445.
- Pašava J., Skłodowska A., Vymazalova A. et al.* Organometallic complexes from Ni-Mo-PGE black shales in South China — Combination of bioactivities, hydrothermal venting and phosphate deposition during global Cambrian biological explosion // *Geochim. et Cosmochim. Acta — Spec. Suppl.* 2007. V. 71. Iss. 15S. P. A763.
- Playford P.E., McLaren D.J., Orth C.J. et al.* Iridium anomaly in the Upper Devonian of the Canning Basin, Western Australia // *Science*. 1984. V. 226. № 4673. P. 437–439.
- Robinson N., Ravizza G., Coccioni R. et al.* A high-resolution marine 187Os/188Os record for the late Maastrichtian: Distinguishing the chemical fingerprints of Deccan volcanism and the KP impact event // *Earth and Planetary Science Letters*. 2009. V. 281. Iss. 3–4. P. 159–168.
- Savelyeva O., Palesskiy S., Savelyev D.* PGE in Carbonaceous Beds in the Cretaceous Carbonate-Siliceous Section of the Kamchatsky Mys Peninsula (Russia) // *Goldschmidt Abstracts*, 2015. P. 2779.
- Savelyev D.P., Savelyeva O.L., Palechek T.N., Pokrovsky B.G.* Carbon isotope curve and iridium anomaly in the Albian-Cenomanian paleoceanic deposits of the Eastern Kamchatka // *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 14, EGU2012-1940, EGU General Assembly 2012.
- Sawlowicz Z.* Iridium and other Platinum-Group Elements as geochemical markers in sedimentary environments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1993. V. 104. Iss. 1–4. P. 253–270.
- Schmitz B.* An iridium anomaly in the Ludlow Bone Bed from the Upper Silurian England // *Geological Magazine*. 1992. V. 129. Iss. 03. P. 359–362.
- Schmitz B., Asaro F.* Iridium geochemistry of volcanic ash layers from the early Eocene rifting of the northeastern North Atlantic and some other Phanerozoic events // *Geological Society of America Bulletin*. 1996. V. 108. № 4. P. 489–504.
- Schmitz B., Asaro F., Molina E. et al.* High-resolution iridium, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, foraminifera and nannofossil profiles across the latest Paleocene benthic extinction event at Zumaya, Spain // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1997. V. 133. Iss. 1–2. P. 49–68.
- Tanner L.H., Kyte F.T., Walker A.E.* Multiple Ir anomalies in uppermost Triassic to Jurassic-age strata of the Blomidon Formation, Fundy basin, eastern Canada // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. V. 274. Iss. 1–2. P. 103–111.
- Toutain J.-P., Meyer G.* Iridium-bearing sublimates at a hot-spot volcano (Piton de la Fournaise, Indian Ocean) // *Geophysical Research Letters*. 1989. V. 16. Iss. 12. P. 1391–1394.
- Wallace M.W., Gostin V.A., Keays R.R.* Acraman impact ejecta and host shales: Evidence for lowtemperature mobilization of iridium and other platinoids // *Geology*. 1990. V. 18. Iss. 2. P. 132–135.
- Wang K., Attrep Jr., Orth C.J.* Global iridium anomaly, mass extinction, and redox change at Devonian-Carboniferous boundary // *Geology*. 1993a. V. 21. Iss. 12. P. 1071–1074.
- Wang K., Attrep Jr., Orth C.J. et al.* The Great latest Ordovician extinction on the South China Plate: Chemostratigraphic studies of the Ordovician-Silurian boundary interval on the Yangtze Platform // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1993b. V. 104. Iss. 1–4. P. 61–79.
- Wang K., Orth C.J., Attrep Jr. et al.* Geochemical evidence for a catastrophic biotic event at the Frasnian/Famennian boundary in south China // *Geology*. 1991. V. 19. Iss. 8. P. 776–779.
- Wilde P., Berry W.B.N., Quinby-Hunt M.S. et al.* Iridium abundances across the Ordovician-Silurian Stratotype // *Science*. 1986. V. 233. № 4761. P. 339–341.
- Xu L., Lehmann B., Mao J.* Seawater contribution to polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry // *Ore Geology Reviews*. 2013. V. 52. P. 66–84.
- Xu L., Lehmann B., Mao J. et al.* Re-Os Age of Polymetallic Ni-Mo-PGE-Au Mineralization in Early Cambrian Black Shales of South China — A Reassessment // *Economic Geology*. 2011. V. 106. Iss. 3. P. 511–522.
- Xu L., Lin Y., Shen W. et al.* Platinum-group elements of the Meishan Permian-Triassic boundary section: Evidence for flood basaltic volcanism // *Chemical Geology*. 2007. V. 246. Iss. 1–2. P. 55–64.
- Xu D.-Y., Ma S.-L., Chai Z.-F. et al.* Abundance variation of iridium and trace elements at the Permian/Triassic boundary at Shangsi in China // *Nature*. 1985. V. 314. № 6007. P. 154–156.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ АНОМАЛИЙ ИРИДИЯ
**THE ORIGIN OF IRIDIUM AND OTHER PLATINUM-GROUP ELEMENTS
ANOMALIES AT DIFFERENT STRATIGRAPHICAL LEVELS**

O.L. Savelyeva^{1,2}, D.P. Savelyev¹

¹*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006, savelyeva@kscnet.ru*

²*Vitus Bering Kamchatka State University, Petropavlovsk-Kamchatsky*

The article provides the analysis of the published data on anomalies of iridium and other platinum-group elements (PGE) at different Phanerozoic stratigraphical levels and gives evidences of heterogeneity of these anomalies and arguments of different authors about their relation with impact, volcanic, paleoclimatic and biotic events. Most of iridium anomalies coincide with large extinctions of sea organisms. The authors revealed in Cretaceous paleoceanic deposits of Eastern Kamchatka (Kamchatsky Mys peninsula) PGE anomalies at two levels corresponding to oceanic anoxic events OAE2 and MCE.

Keywords: geochemical anomalies, iridium, PGE, stratigraphical levels, anoxic events.